

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05306108
PUBLICATION DATE : 19-11-93

APPLICATION DATE : 01-05-92
APPLICATION NUMBER : 04112602

APPLICANT : OLYMPUS OPTICAL CO LTD;

INVENTOR : IRIE HIROYUKI;

INT.CL. : C01B 25/32 C01G 23/00 // A61L 27/00

TITLE : PRODUCTION OF BETA-TRICALCIUM PHOSPHATE CALCIUM TITANATE
COMPOSITE BODY

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a β -tricalcium phosphate calcium titanate composite body suitable as an implant without mixing a α -tricalcium phosphate phase by mixing an apatite hydroxide powder and titanium oxide and then calcining.

CONSTITUTION: An apatite hydroxide powder or apatite hydroxide power containing β -tricalcium phosphate powder is mixed with titanium oxide preferably in 2:1 molar ratio. Then an aq. soln. of peptization agent is added to produce a slurry which is then molded into a desired shape and dried. The obtd. molded body is calcined at about 1000-1100°C to sufficiently produce a composite material of β -tricalcium phosphate and calcium and calcium titanate. Thus, the composite body consisting of only a β -tricalcium phosphate phase and a calcium titanate phase is obtd. When this composite body is used as an implant, absorptivity for bones and bioactivity can easily be controlled.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-306108

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 11 月 19 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 25/32	M			
C 0 1 G 23/00	C			
// A 6 1 L 27/00	J	7180-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平4-112602	(71) 出願人	000000376 オリンパス光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 43 番 2 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 5 月 1 日	(72) 発明者	入江 洋之 東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 43 番 2 号 オリ ンパス光学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 β -リン酸三カルシウム-チタン酸カルシウム複合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 α -リン酸三カルシウム (TCP) 相が混在せず、かつ、 β -TCP およびチタン酸カルシウムを十分に複合化できる β -TCP-チタン酸カルシウム複合体の製造方法を提供する。

【構成】 粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の水酸化アパタイト粉末および酸化チタン粉末をモル比が 2 : 1 になるように夫々秤量し、ジルコニア製ボールミルボットに入れる。さらに、10 重量% ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液を加え、回転混合してスラリーを得る。スラリーを所望の形状に成形した後乾燥させ、得られた成形体を 1100°C で 1 時間焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化アパタイト粉末またはβ-リン酸三カルシウム粉末を含有する水酸化アパタイト粉末と酸化チタンとを混合した後、焼成してβ-リン酸三カルシウム-チタン酸カルシウム複合体を得ることを特徴とするβ-リン酸三カルシウム-チタン酸カルシウム複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

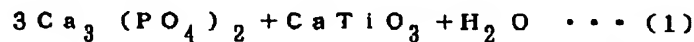
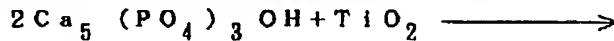
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、β-リン酸三カルシウム-チタン酸カルシウム複合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リン酸カルシウム系化合物は、生体親和性に優れ、骨組織と直接結合することから、人工骨や骨補綴材のようなインプラントに用いられている。特にβ-リン酸三カルシウム[Ca₃(PO₄)₂]（以下、β-TCPと記す）は、骨に吸収され易く、骨組織に埋入した後に容易に自家骨に置換される性質を有している。しかしながら、β-TCPを実際に使用する場合には、体内に埋入する部位や用途に応じて骨へ吸収される度合い（以下、骨吸収性と記す）や、骨と直接結合したり、骨に置換されて自家骨化するような、いわゆる、生体活性を制御する必要がある。

【0003】このようなβ-TCPの骨吸収性および生体活性を制御する手段としては、骨吸収性を有しないチタン酸カルシウム(CaTiO₃)とβ-TCPを複合化することが行われている。一般に、チタン系金属は、比較的介在組織を形成せずに骨組織と結合することが知られているが、これは、チタン系金属の表面にチタン酸カルシウムが生成するためと考えられている。そこで、β-TCPとチタン酸カルシウムを複合化することにより、β-TCPの生体活性を損なうことなく、骨吸収性を低減することができる。このようなβ-TCPとチタン酸カルシウムの複合体（以下、β-TCP-CaTiO₃複合体と記す）を、例えば、チタン系金属からなるインプラント材に被覆または複合化して、インプラント材の生体活性を改善したり、β-TCPとチタン酸カルシウムの割合を変更することにより骨吸収性を適宜制御*



【0009】上記固相反応は、β-TCPからα-TCPへの結晶転移点である1150℃よりも低い温度でも進行し、β-TCP[Ca₃(PO₄)₂]とチタン酸カルシウム[CaTiO₃]のみが生成され、かつ、生成したβ-TCP相がα-TCPに転移する恐れがない。

【0010】この固相反応において、HAP粉末および酸化チタン粉末が微粒子であるほど反応性が高くなり、

*することができる。

【0004】従来、β-TCPとチタン酸カルシウムの複合化は、β-TCP粉末とチタン酸カルシウム粉末とを混合した後、所定の形状に成形して所定温度で焼成することにより行っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のような従来のβ-TCP-CaTiO₃複合体の製造方法では、焼成工程においてβ-TCPとリン酸カルシウムとを十分に複合化し得、初期焼結段階以降の焼結状態を得るためには、約1200℃以上で焼成することが必要である。しかしながら、リン酸三カルシウム（以下、TCPと記す）は、約1150℃付近にβ相からα相への結晶転移点があり、α-TCPの生成を防止するためには約1150℃よりも低温で焼成する必要がある。このため、従来の方法に従って、約1200℃以上で焼成した場合には、β-TCPの一部または全てがα-TCPに転移してしまう。一方、約1150℃以下で焼成した場合には、β-TCPとチタン酸カルシウムが十分に複合化し得ない。

【0006】本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、α-TCP相が混在せず、かつ、β-TCPおよびチタン酸カルシウムを十分に複合化することができるβ-リン酸三カルシウム-チタン酸カルシウム複合体の製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、水酸化アパタイト粉末またはβ-リン酸三カルシウム粉末を含有する水酸化アパタイト粉末と酸化チタンとを混合した後、焼成してβ-リン酸三カルシウム-チタン酸カルシウム複合体を得ることを特徴とするβ-リン酸三カルシウム-チタン酸カルシウム複合体の製造方法を提供する。以下、本発明をさらに詳細に説明する。HAP粉末[Ca₃(PO₄)₂]と酸化チタン粉末[TiO₂]とを混合した後焼成することにより、式(1)に示すような固相反応が起こる。

【0008】

【化1】

上記固相反応がより低温でも進行する。HAP粉末および酸化チタン粉末の粒子径は、例えば、5~10μm以下が好ましく、1μm以下が特に好ましい。例えば、粒子径が1μm以下のHAP粉末および酸化チタン粉末を、乳鉢またはボールミルを用いて混合した後、1000℃~1100℃で焼成することにより、上記固相反応が十分に進行し、α-TCP相を生じることなくβ-TCPとチタン酸カルシウムが複合化する。

3

【0011】HAP粉末および酸化チタン粉末は混合した後、所望の形状に成形して焼成することもできる。この際、HAP粉末および酸化チタン粉末をスラリー状にして成形し、乾燥後焼成することができる。HAP粉末は、 β -TCP粉末を含んでいてもよい。また、HAP粉末と酸化チタン粉末の混合比はモル比で2:1が好ましい。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

実施例1

【0013】まず、HAP粉末を湿式粉砕法に従って製造した。すなわち、炭酸カルシウム0.067モル、リン酸水素カルシウム0.100モルおよび純水200mlをジルコニア製ボールミルポットに入れ、約1日回転摩砕してスラリーを調製した。得られたスラリーを80℃で乾燥した後、750℃で焼成して粉末を得た。得られた粉末についてX線回折および走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。この結果、粉末がHAPの単一相からなり、粒子径が1 μ m以下であることが確認された。

【0014】このようにして得られたHAP粉末と、酸化チタン粉末とをモル比がHAP:酸化チタン=2:1になるように夫々秤量し、ジルコニア製ボールミルポットに入れた。さらに、解膠剤として10重量%ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液を加え、回転混合してスラリーを得た。得られたスラリーを所望の形状に成形した後乾燥させた。得られた成形体を1100℃で1時間焼成した。このようにして得られた焼成体を粉末X線回折法により評価した。この結果、焼成体が β -TCP相およびチタン酸カルシウム相のみで構成された β -TCP-CaTiO₃複合体であることが確認された。

実施例2

β -TCP粉末、HAP粉末および酸化チタン粉末から β -TCP-CaTiO₃複合体を製造した場合について説明する。

【0015】まず、 β -TCP粉末を、湿式粉砕法に従って製造した。すなわち、炭酸カルシウム0.050モル、リン酸水素カルシウム二水和物0.100モルおよ

4

び純水200mlをジルコニア製ボールミルポットに入れ、約1日回転摩砕してスラリーを調製した。得られたスラリーを80℃で乾燥した後、750℃で焼成して粉末を得た。得られた粉末についてX線回折および走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。この結果、粉末が β -TCPの単一相からなり、粒子径が1 μ m以下であることが確認された。

【0016】次に、酸化チタン粉末を、チタンアルコキシドを加水分解して製造した。まず、チタンテトラエトキシド[Ti(OC₂H₅)₄]のエタノール溶液に水のエタノール溶液を添加・混合した。この混合物を熟成させた後、生成した粉末粒子を分取し、700℃で仮焼した。得られた粉末をSEMにより観察した結果、粒子径が1 μ m以下であることが確認された。

【0017】実施例1で得たHAP粉末、上述の β -TCP粉末および酸化チタン粉末とをモル比がHAP: β -TCP:酸化チタン=2:2:1になるように夫々秤量し、ジルコニア製ボールミルポットに入れた。さらに、10重量%ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液を加え、回転混合してスラリーを得た。得られたスラリーを所望の形状に成形した後乾燥させた。得られた成形体を1100℃で1時間焼成した。このようにして得られた焼成体を粉末X線回折法により評価した。この結果、焼成体が β -TCP相(Whitelockite)およびチタン酸カルシウム相(Perovskite)のみで構成された β -TCP-CaTiO₃複合体であることが確認された。

【0018】

【発明の効果】以上説明した如くに、本発明の β -リン酸三カルシウム-チタン酸カルシウム複合体は、 β -TCPの結晶転移点よりも低い温度で焼成することにより、 β -TCPおよびチタン酸カルシウムとを十分に複合化することができる。これにより、 α -TCP相を含まない β -リン酸三カルシウム相およびチタン酸カルシウム相のみからなる複合体を製造できる。このような複合体は、インプラントとして用いる場合に、その用途および埋入される部位に応じて、骨吸収性および生体活性を容易に制御することができる等顕著な効果を有するものである。